

OFICINA ESPAÑOLA

de

PATENTES y MARCAS

CERTIFICADO OFICIAL

Por la presente certifico que los documentos adjuntos son copia exacta de la solicitud de PATENTE de INVENCION número 9602310, presentada en este Organismo, con fecha 31 de Octubre de 1996.

Madrid, 11 de diciembre de 1997

El Director del Departamento de Patentes
e Información Tecnológica.

P.D.

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Madruga", written over a horizontal line.

M. MADRUGA

THIS PAGE BLANK (USFIC)


OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
INSTANCIA DE SOLICITUD
☒ PATENTE DE INVENCION ☐ MODELO


NUMERO DE SOLICITUD

P 9602310

FECHA Y HORA DE PRESENTACION EN O.E.P.M.

96 OCT 31 12:31

FECHA Y HORA DE PRESENTACION EN LUGAR DISTINTO O.E.P.M.

 (3) LUGAR DE PRESENTACION
MADRID

 CODIGO
28

- (1)
-
- ☐
- SOLICITUD DE ADICION
-
- ☐
- SOLICITUD DIVISIONAL
-
- ☐
- CAMBIO DE MODALIDAD
-
- ☐
- TRANSFORMACION SOLICITUD EUROPEA

 (2) EXPED. PRI
 MODALIDAD
 NUMERO SOLIC
 FECHA SOLICITUD

 MODALIDAD
 NUMERO SOLICITUD
 FECHA SOLICITUD

(4) SOLICITANTE(S) APELLIDOS O DENOMINACION JURIDICA

NOMBRE

DNI

REPSOL QUIMICA, S.A.
OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Dpto. SECRETARIA GENERAL
REPROGRAFIA
Panamá, 1 - Madrid 28071
A-28122992

(5) DATOS DEL PRIMER SOLICITANTE

 DOMICILIO **Paseo de la Castellana nº 280**

 LOCALIDAD **MADRID**

 PROVINCIA **MADRID**

 PAIS RESIDENCIA **ESPAÑA**

 NACIONALIDAD **ESPAÑOLA**

TELEFONO

CODIGO POSTAL

CODIGO PAIS

CODIGO NACION

28046
ES
ES

(6) INVENTOR(ES)

☐ EL SOLICITANTE ES EL INVENTOR

☒ EL SOLICITANTE NO ES EL INVENTOR O UNICO INVENTOR

(8) MODO DE OBTENCION DEL DERECHO

☒ INVENC. LABORAL ☒ CONTRATO ☐ SUCESSION

APELLIDOS

NOMBRE

NACIONALIDAD

COD. NACION

SANCHO ROYO
HIDALGO LLINAS
MUÑOZ-ESCALONA LAFUENTE
JOSE
GERARDO
ANTONIO
ESPAÑOLA
ESPAÑOLA
ESPAÑOLA
ES
ES
ES

(9) TITULO DE LA INVENCION

"SISTEMAS CATALITICOS PARA LA POLIMERIZACION Y COPOLIMERIZACION DE α-OLEFINAS"

 (10) INVENCION REFERENTE A PROCEDIMIENTO MICROBIOLOGICO SEGUN ART. 25.2 L.P. ☐ SI ☒ NO

(11) EXPOSICIONES OFICIALES

LUGAR

FECHA

(12) DECLARACIONES DE PRIORIDAD

PAIS DE ORIGEN

COD. PAIS

NUMERO

FECHA

 (13) EL SOLICITANTE SE ACOGE A LA EXENCION DE PAGO DE TASAS PREVISTA EN EL ART. 162 L.P. ☐ SI ☒ NO

(14) REPRESENTANTE

APELLIDOS

GARCIA CABRERIZO

NOMBRE

FRANCISCO

CODIGO

2445

DOMICILIO

C/. Vitruvio nº 23

LOCALIDAD

MADRID

PROVINCIA

MADRID

COD. POSTAL

28006

(15) RELACION DE DOCUMENTOS QUE SE ACOMPAÑAN

☒ DESCRIPCION. N.º DE PAGINAS...

☒ REIVINDICACIONES. N.º DE PAGINAS...

☒ DIBUJOS. N.º DE PAGINAS...

☒ RESUMEN

☐ DOCUMENTO DE PRIORIDAD

☐ TRADUCCION DEL DOCUMENTO DE PRIORIDAD

☒ DOCUMENTO DE REPRESENTACION

☐ PRUEBAS

☒ JUSTIFICANTE DEL PAGO DE TASAS

☒ HOJA DE INFORMACIONES

☐ COMPLEMENTARIAS

☐ OTROS

FIRMA DEL FUNCIONARIO

FIRMA DEL SOLICITANTE O REPRESENTANTE

(16) NOTIFICACION DE PAGO DE LA TASA DE CONCESION

Se le notifica que esta solicitud se considerará retirada si no procede al pago de la tasa de concesión: para el pago de esta tasa dispone de tres meses a contar desde la publicación del anuncio de la concesión en el BOPI, más los diez días que establece el art. 81 del R.D. 10-10-86.

ILMO. SR. DIRECTOR DE LA OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

CUMPLIMENTAR LOS TRES EJEMPLARES SALVO ZONAS EN ROJO



REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL
ESPAÑA

HOJA INFORMACIONES COMPLEMENTARIAS

NÚMERO DE SOLICITUD

P 9802310

FECHA DE PRESENTACION

'96 OCT 31 12:31

- ☒ PATENTE DE INVENCION
☐ MODELO DE UTILIDAD

(4) SOLICITANTES	APELLIDOS O RAZON SOCIAL	NOMBRE	DNI
	REPSOL QUIMICA, S.A.		A-28122992

(6) INVENTORES	APELLIDOS	NOMBRE	NAC.
	MARTINEZ NUÑEZ MARCOS MARTIN	M. FRANCISCA CARLOS	ES ES

(11) EXPOSICIONES OFICIALES	
LUGAR:	FECHA:

(12) DECLARACIONES DE PRIORIDAD			
PAIS DE ORIGEN	CODIGO	NUMERO	FECHA



PATENTE

RESUMEN Y GRAFICO

NUMERO DE SOLICITUD

P 9602310

FECHA DE PRESENTACION

96 OCT 31 12:31

RESUMEN (Máx. 150 palabras)

SISTEMAS CATALÍTICOS PARA LA POLIMERIZACIÓN Y COPOLIMERIZACIÓN DE ALFA-OLEFINAS

La presente invención se refiere a un procedimiento de síntesis de compuestos organometálicos funcionalizados con grupos $-\text{OSiR}_3$. Se describe también un procedimiento general para su heterogeneización sobre sólidos inorgánicos y su empleo como catalizadores para la polimerización de alfa olefinas.

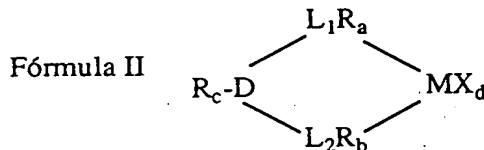
Los sistemas catalíticos a los que se refiere la presente invención se componen de una mezcla de dos componentes: A y B. El componente A (catalizador) es un complejo metalocénico de un metal de transición de fórmula I ó II, que contiene al menos un grupo reactivo $-\text{OSiR}_3$, y que puede ser empleado de forma aislada o heterogeneizado sobre un óxido inorgánico poroso.

La fijación del organocomplejo sobre el óxido inorgánico se produce de forma que el compuesto organometálico queda fuertemente retenido sobre el soporte, evitando su extracción a la fase homogénea durante la reacción de polimerización. Con este tipo de catalizadores se consigue controlar la morfología, la distribución de tamaños de partícula y el peso molecular de los polímeros obtenidos. Además la actividad de estos catalizadores trabajando con bajas relaciones A/M permite obtener polímeros con pequeñas cantidades de restos catalíticos.

El componente B o cocatalizador, que se emplea para activar el catalizador, está formado por compuestos organoalúminicos, derivados perfluorados de boro o una mezcla de ellos.

GRAFICO

Estos sistemas catalíticos son especialmente apropiados para la polimerización de alfa-olefinas de 2 a 20 tomos de carbono, así como para la copolimerización de etileno con alfa-olefinas de 3 a 20 tomos de carbono, dienos y cicloalquenos. Los catalizadores pueden emplearse tanto en procesos en suspensión como en procesos en fase gaseosa o en reacciones de polimerización en masa a altas temperaturas y presiones.

Fórmula I $(\text{LR}_a)_x\text{MX}_y$ 



(31) NUMERO	DATOS DE PRIORIDAD (32) FECHA	(33) PAIS	A1 (12) PATENTE DE INVENCIÓN (21) NÚMERO DE SOLICITUD P 9602310
			(22) FECHA DE PRESENTACIÓN 31-OCTUBRE-1.996

(71) SOLICITANTE(S) REPSOL QUIMICA, S.A. DOMICILIO Pº de la Castellana, nº 280	NACIONALIDAD Española 28046 MADRID
---	--

(72) INVENTORES) **D. José SANCHO ROYO, D. Gerardo HIDALGO LLINAS D. Antonio MUÑOZ-ESCALONA LAFUENTE y Doña M. Francisca MARTÍNEZ NÚÑEZ** quienes han cedido sus derechos a la firma solicitante en virtud de contrato laboral y D. Carlos MARCOS MARTÍN, quien ha cedido sus derechos a la firma solicitante en virtud de documento de cesión

(73) TITULAR(ES)

(11) N.º DE PUBLICACION	(45) FECHA DE PUBLICACION	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA	GRAFICO (SOLO PARA INTERPRETAR RESUMEN)
(51) Int. Cl.			Fórmula I $(LR_a)_x MX_y$
(54) TÍTULO "SISTEMAS CATALITICOS PARA LA POLIMERIZACION Y COPOLIMERIZACION DE α-OLEFINAS"			Fórmula II $ \begin{array}{ccc} & L_1 R_a & \\ R_c - D & & MX_d \\ & L_2 R_b & \end{array} $

(57) RESUMEN (APORTACION VOLUNTARIA SIN VALOR JURIDICO)

SISTEMAS CATALÍTICOS PARA LA POLIMERIZACIÓN Y COPOLIMERIZACIÓN DE ALFA-OLEFINAS

La presente invención se refiere a un procedimiento de síntesis de compuestos organometálicos funcionalizados con grupos $-OSiR_3$. Se describe también un procedimiento general para su heterogeneización sobre sólidos inorgánicos y su empleo como catalizadores para la polimerización de alfa olefinas.

Los sistemas catalíticos a los que se refiere la presente invención se componen de una mezcla de dos componentes: A y B. El componente A (catalizador) es un complejo metalocénico de un metal de transición de fórmula I ó II, que contiene al menos un grupo reactivo $-OSiR_3$, y que puede ser empleado de forma aislada o heterogeneizado sobre un óxido inorgánico poroso.

La fijación del organocomplejo sobre el óxido inorgánico se produce de forma que el compuesto organometálico queda fuertemente retenido sobre el soporte, evitando su extracción a la fase homogénea durante la reacción de polimerización. Con este tipo de catalizadores se consigue controlar: la morfología, la distribución de tamaños de partícula y el peso molecular de los polímeros obtenidos. Además la actividad de estos catalizadores trabajando con bajas relaciones A/M permite obtener polímeros con pequeñas cantidades de restos catalíticos.

El componente B o cocatalizador, que se emplea para activar el catalizador, está formado por compuestos organoaluminicos, derivados perfluorados de boro o una mezcla de ellos.

Estos sistemas catalíticos son especialmente apropiados para la polimerización de alfa-olefinas de 2 a 20 tomos de carbono, así como para la copolimerización de etileno con alfa-olefinas de 3 a 20 tomos de carbono, dienos y cicloalquenos. Los catalizadores pueden emplearse tanto en procesos en suspensión como en procesos en fase gaseosa o en reacciones de polimerización en masa a altas temperaturas y presiones.

SISTEMAS CATALÍTICOS PARA LA POLIMERIZACIÓN Y COPOLIMERIZACIÓN

DE ALFA-OLEFINAS

ESTADO DE LA TECNICA

Organocomplejos de elementos del grupo 4, en combinación con alquilaluminóxanos y/o compuestos de boro, dan lugar a la formación de catalizadores de polimerización, con actividades, en ocasiones, superiores a las que se obtienen con catalizadores Ziegler-Natta clásicos (Makrom. Chem. 179, 2553 (1978) y 169, 163 (1973), DE 1022382, US 3184416, US 3440237, EP 277004 y EP 426637). De forma general, cuando estos sistemas catalíticos se emplean en fase homogénea (en disolución) dan lugar a la formación de partículas de polímero muy finas ($< 100 \mu$), con densidades aparentes tan bajas que resultan ser un serio inconveniente en plantas de producción industriales.

Es bien conocido que los sistemas catalíticos homogéneos tienen la desventaja de que cuando se utilizan en procesos de polimerización en suspensión, parte del polímero producido se adhiere a las paredes del reactor, efecto conocido en la técnica como ensuciamiento del reactor. Adicionalmente, en la mayoría de los casos, los polímeros obtenidos tienen un tamaño de partícula muy pequeño y densidades aparentes bajas, limitando la producción industrial. Para evitar el ensuciamiento del reactor y controlar el tamaño y la morfología de las partículas del polímero que se formen los sistemas homogéneos pueden ser soportados sobre un óxido inorgánico.

Durante estos últimos años se ha venido persiguiendo este objetivo de distinta forma, utilizando para ello tres estrategias preparativas distintas. A saber: heterogeneización del cocatalizador, la heterogeneización del metaloceno o heterogeneización de ambos componentes sobre un soporte adecuado.

Son numerosas las patentes que describen la síntesis de catalizadores heterogéneos mediante procedimientos basados inicialmente en la fijación de los cocatalizadores sobre los soportes.

Las patentes US 4939217 y US 5064797 describen un procedimiento de heterogeneización basado en la preparación "in situ" del aluminóxano sobre el soporte. El método consiste en borboteo de un gas inerte humedecido directamente en el seno de una disolución de alquilos de aluminio en presencia del soporte. Cuando sobre este cocatalizador heterogeneizado se añade una disolución de un organocomplejo se consigue heterogeneizar el catalizador.

Las patentes EP 323716, EP 361866, EP 336593, EP 367503, EP 368644 y US 5057475 describen un procedimiento diferente al anterior. En este caso la heterogeneización

neización del cocatalizador se realiza por reacción directa de los alquilos de aluminio con las moléculas de agua de hidratación superficial de los propios soportes. De forma similar a la que se describe en las anteriores patentes, la fijación del organocomplejo se realiza posteriormente por contacto íntimo de una disolución del organocomplejo con una
5 suspensión del soporte modificado.

En ambos casos puede suceder que parte del cocatalizador de aluminio no qu de homogéneamente distribuido sobre la superficie del soporte. Es además bastante difícil que de una preparación a otra se consiga reproducir exactamente la estructura y el peso molecular del aluminóxano heterogeneizado. Otro serio inconveniente es la migración
10 de las especies activas a la fase homogénea durante la reacción de polimerización.

En una patente posterior a las anteriores (WO 93/11172) se describe otro método de heterogeneización de cocatalizadores de boro, basado en la reactividad química de los grupos funcionales de estos compuestos. La patente describe dos procedimientos de heterogeneización distintos, en función de la reactividad química de los grupos
15 funcionales que contienen los compuestos de boro. En un caso la heterogeneización s produce al reaccionar los grupos funcionales de los compuestos de boro con los hidroxilos libres de un soporte inorgánico, mientras que en el otro por polimerización de los grupos funcionales de los compuestos de boro. Aunque el anclaje químico del cocatalizador asegura que los centros activos no migran al medio de reacción ninguno
20 de estos métodos resultan económicamente viables.

Otras patentes describen la síntesis de catalizadores heterogeneos siguiendo procedimientos basados en la fijación de compuestos organometálicos sobre los soportes catalíticos.

Así, la patente nº WO9507939A1 describe procedimientos basados en depositar
25 directamente metalocenos sobre los soportes catalíticos. En estos casos, en los que los organocomplejos no poseen grupos funcionales, probablemente estos quedan físisorbidos sobre la superficie del sólido inorgánico o, simplemente, ocluidos en los intersticios de los soportes inorgánicos. Si bien resultan ser catalizadores muy activos, cuando se utilizan en la reacción de polimerización se produce fácilmente la migración
30 del catalizador al medio de reacción. Este efecto da lugar a la obtención de polímeros con baja densidad aparente y la aparición de problemas de ensuciamiento del reactor.

La patente DE 3840772A1 describe la síntesis de catalizadores metaloceno soportados mediante la reacción de poli(metilhidrogenosiloxano) con metalocenos funcionalizados que conti n n grupos vinilo. Los costes de las reacciones de sínt sis
35 y heterogeneización de estos compuestos, junto con las bajas actividades que estos

sistemas catalíticos, hacen práctica y económicamente inviable su empleo a escala industrial.

Otras patentes describen procedimientos de síntesis directa de compuestos metalocénicos sobre soportes. En la patente EP 628566 y el trabajo publicado en Makrom. Chem. Phys. 195, 3347, (1994) por K. Soga y col. se detallan dos procedimientos de este tipo. El método consiste en la reacción química entre cationes ciclopentadienilo alcalinos y los grupos funcionales del soporte. Según los autores, por reacción posterior del sólido resultante con haluros de los metales de transición de los grupos 4 se consigue sintetizar "in situ" el metaloceno sobre el soporte. No existen evidencias experimentales claras de que este procedimiento lleve a la síntesis de los productos que se pretenden sintetizar. Además se ha comprobado que sus actividades, cuando se emplean como catalizadores de polimerización, son muy bajas. Esto es debido probablemente a las dificultades de la propia la reacción de síntesis sobre el soporte y a los subsiguientes problemas de extracción de los subproductos de reacción, que probablemente intervienen en la reacción de polimerización como venenos catalíticos.

Otras patentes como la EP 293815 y la solicitud de patente española P9501586 describen la heterogenización de metalocenos soportados sobre óxidos inorgánicos por reacción química entre los grupos funcionales de los compuestos organometálicos con los soportes.

En la solicitud de patente P9501586 se describe la heterogeneización de compuestos metalocenos funcionalizados con grupos cloro reactivos, susceptibles de reaccionar con grupos hidroxilo superficiales de los soportes catalíticos, formando enlaces (Silice)Silicio-O-Metaloceno.

La patente europea EP 293815 describe la fijación de los metalocenos en base a la reactividad del grupo funcional alcóxido silano ($\text{Me}_2(\text{EtO})\text{Si}-$) con los hidroxilos superficiales de los óxidos inorgánicos. La actividad en la polimerización no es muy alta, probablemente como consecuencia de la posible desactivación de un alto porcentaje del organocomplejo en su interacción con el soporte. Otro serio inconveniente añadido es el bajo rendimiento preparativo de este tipo de compuestos organometálicos funcionalizados.

La presente invención tiene por objeto evitar estos inconvenientes proporcionando un nuevo procedimiento preparativo de catalizadores soportados, para la polimerización y copolimerización de etileno con otras α -olefinas de tres o más átomos de carbono, como 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno y 1-octeno. A diferencia de

otros métodos más convencionales, como el citado en la patente EP293815, este procedimiento de heterogeneización está basado en la reactividad de los grupos funcionales del tipo $-\text{OSiR}_3$ de los organocomplejos, con los grupos reactivos superficiales de los soportes catalíticos. Previsiblemente la fijación de este tipo de metallocenos, funcionalizados con grupos $-\text{OSiR}_3$ se debe, según se describe en la figura 4, a la reacción entre los grupos siloxano de los soportes y los grupos $-\text{OSiR}_3$ de los complejos organometálicos.

Un objeto de la presente invención es proporcionar un nuevo método para la obtención de compuestos organometálicos de fórmulas I y II conteniendo el grupo $-\text{OSiR}_3$, que permita su preparación con alto rendimiento.

Otro objeto de la presente invención es la preparación de sistemas catalíticos heterogéneos a partir de los compuestos organometálicos de fórmula I y II, previamente mencionados y un soporte inorgánico sólido.

Otro objeto de la presente invención es el empleo de los complejos organometálicos de fórmula I y II como catalizadores homogéneos para la homopolimerización y copolimerización de olefinas.

Otro objeto es el empleo de estos nuevos complejos organometálicos soportados sobre un soporte inorgánico, evitando la lixiviación del compuesto organometálico, para la obtención de poliolefinas, particularmente polímeros y copolímeros de etileno con 1-olefinas, de elevado peso molecular.

Los métodos descritos en la presente invención conducen a la obtención de catalizadores heterogéneos cuya principal ventaja respecto a los demás radica en que, cuando estos se emplean como catalizadores de polimerización no se producen procesos de lixiviación. Además permiten controlar eficazmente la morfología y distribución de tamaños de partícula produciéndose un crecimiento regular del polímero entorno a las partículas de catalizador.

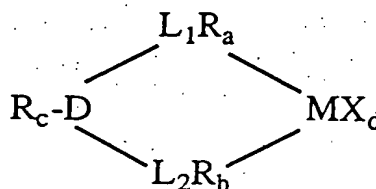
DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a sistemas catalíticos homogéneos y heterogéneos que contienen complejos metalloceno de metales de transición con al menos un grupo potencialmente reactivo con sílica, especialmente del tipo $-\text{R-OSiMe}_3$.

De acuerdo con la presente invención el componente catalítico incluye al menos un complejo metalloceno de fórmula I o II.

Fórmula I $(LR_a)_xMX_y$

Fórmula II



en donde:

- 10 Ra, Rb y Rc (R en general) son radicales que contienen de 1 a 20 átomos de carbono, con la condición de que al menos uno de ellos esté unido al grupo $-\text{OSiMe}_3$. Los radicales pueden ser iguales o diferentes, preferentemente $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OSiMe}_3$ ó $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OSiMe}_3$. Estas cadenas pueden a su vez contener heteroátomos de los grupos 14 a 16 y Boro, preferentemente $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{OSiMe}_3$, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OSiMe}_3$, $-\text{SiMe}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OSiMe}_3$. Adicionalmente, uno de los grupos R puede ser un grupo sililo como, por ejemplo, trimetilsilil, trietilsilil, etildimetilsilil o trifenilsilil.

- L es indistintamente un grupo orgánico cíclico unido a M mediante un enlace pi conteniendo el anillo ciclopentadieno o bien puede ser un átomo de los grupos 15 o 16 de la tabla periódica. Los grupos L pueden ser iguales o diferentes entre si (L_1 y L_2).
 20 Cuando es un grupo orgánico contiene un anillo ciclopentadienilo, que puede estar sustituido o no, como por ejemplo ciclopentadienilo o metilciclopentadienilo, o un anillo fundido al citado ciclopentadienilo, como tetrahidroindenilo, indenilo o fluorenilo. Cuando es un heteroátomo de los grupos 15 y 16, es preferentemente un átomo de Oxígeno ó Nitrógeno, unido directamente al metal.

- 25 M es un metal del grupo 3, 4, 10, lántanido o actínido.

X es un ligando univalente, preferentemente halógeno, hidruro, alcóxido, amido, alquilo o arilo, pudiendo ser iguales o diferentes.

x es 1 ó 2, de tal manera que $x + y = 4$

- a, b y c son números enteros de 0 a 10, de tal manera que $a + b + c \geq 1$, el número
 30 máximo dependerá de las posiciones disponibles en los grupos L, por ejemplo para el ciclopentadieno a máximo será 5, para Nitrógeno será 1, para Oxígeno será 0.

- D es un radical divalente que une L_1R_a y L_2R_b de fórmula $(Q)_m$ donde Q es Boro, o un elemento del grupo 14 o del grupo 16, de tal manera que cuando $m > 1$ pueden ser iguales o diferentes, pudiendo formar parte de un grupo cíclico de 5 a 8 átomos. El
 35 valor de m puede variar de 1 a 4, siendo preferentemente 1 ó 2.

Ejemplos de D cuando m vale 1: $(-R_cSi-)$, $(-R_cC-)$ $(-CH_2-)$.

Ejemplos de D cuando m vale 2: $(-R_cSi-R_cC-)$, $(-R_cC-CR_c-)$, $(-R_cSi-SiR_c-)$ (R_cCH-CH_2-) .

Ejemplos de D cuando m vale 3: $(-R_cSi-O-SiR_c-)$, $(-R_cSi-O-CR_c-)$, $(-R_cB-O-BR_c-)$.

Ejemplos de metallocenos recogidos en las fórmulas generales I y II pueden verse en las figuras I-III. En la figura I se muestran ejemplos de metallocenos preferidos según la fórmula I de la presente invención. En la figura II se muestran ejemplos de metallocenos preferidos según la fórmula II-a, en la que ambos grupos L contienen un anillo ciclopentadienilo. En la figura III se muestran ejemplos de metallocenos preferidos según la fórmula II-B, en los que un grupo L es un átomo de oxígeno o nitrógeno y el otro grupo contiene un anillo ciclopentadieno.

Los complejos metalloceno de fórmula general I, donde $x = 2$ y los de fórmula II pueden prepararse por reacción de una sal de metal del grupo 4 de fórmula general $MX_4(E)_q$, donde E es un éter lineal o cíclico y q es un número entre 0 y 4, con otro compuesto de fórmula general $[(LR_a)]M\ddot{O}$ ó $[R_aL-DR_c-LR_b]M\ddot{O}_2$ que contiene el grupo $OSiR\ddot{O}_3$, bien unido al grupo orgánico conteniendo un anillo ciclopentadieno, bien al grupo puente D o bien al heteroátomo, en el caso de que uno de los grupos L definidos anteriormente sea un heteroátomo. El metal adecuado M' es un metal alcalino, preferentemente Li, Na o K. El compuesto preferido de metal de transición es el tetracloruro, y en ciertos casos cuando el metal es titanio, es el tricloruro o su aducto con un éter cíclico como el tetrahydrofurano.

La reacción entre la sal del metal del grupo 4 y el derivado alcalino conteniendo el grupo ciclopentadieno de fórmulas anteriormente mencionadas se realiza preferentemente en atmósfera de nitrógeno seco, utilizando disolventes anhidros tales como éteres lineales o cíclicos: dietileter, tetrahydrofurano o dioxano o aromáticos tales como tolueno.

La sal alcalina de fórmula $[(LR_a)]M\ddot{O}$, puede prepararse a partir del compuesto de fórmula LR_aH por reacción con un alquil-litio, o bien con un hidruro de sodio o potasio o incluso directamente con el metal. A su vez el ligando LR_aH cuando L es ó contiene un anillo ciclopentadieno puede obtenerse preferentemente a partir de ciclopentadieno o indeno por reacción de su sal sódica en el primer caso y potásica en el segundo, con un compuesto R_a-S , donde R se ha definido anteriormente y S es un grupo saliente adecuado como haluro o alquil o aril sulfonato.

A su vez las sales alcalinas $[R_aL-DR_c-LR_b]M\ddot{O}_2$ pueden obtenerse por reacción de dos equivalentes de un agente metalante como MeLi o BuLi o alternativamente hidruro de sodio o potasio, con un compuesto de fórmula $(R_aHL-DR_c-LHR_b)$. Cuando uno

de los grupos L es un átomo de oxígeno o nitrógeno el agente metalante preferido es alquilitio. Los compuestos de fórmula $[R_aLH-DR_c-LHR_b]$ pueden obtenerse por reacción de la sal alcalina $[LHR_b]M\tilde{O}$ y un compuesto de fórmula DR_cS_2 , donde S es un grupo saliente adecuado, como halógeno (Cl, Br, I) o aril o alquilsulfonato.

5 Los complejos metalloceno de fórmula I preferidos corresponden a los compuestos descritos por la fórmula en los que:

- M es circonio
- R_a es un radical hidrocarbonado de C_1 a C_4 conteniendo el grupo $OSiR'_3$ ($R' = Me, Et, Pr$)
- 10 - L es un grupo ciclopentadieno o indeno
- a es un número de 1 a 5
- $x = 2$ e $y = 2$

Los complejos preferidos de fórmula general II dependen del grupo L.

Cuando los dos grupos L son un ciclo conteniendo el anillo ciclopentadieno

15 (fórmula IIa)

- M es circonio.
- L es preferentemente ciclopentadienilo o indenilo unido a un radical conteniendo al grupo $-OSiR\tilde{O}_3$, siendo $R\tilde{O} = Me, Et, Pr$.
- R es un radical hidrocarbonado de C_1 a C_4 o un radical SiR_2 unido a un
- 20 grupo terminal $-OSiR\tilde{O}_3$
- a, b y c son indistintamente 0 ó 1 de tal manera que $a + b + c \geq 1$.
- D es un grupo alquileo H_2C-CH_2 , $CRH-CH_2$, alquilsilileno $RHC-SiR'_2$, $R_2C-SiR\tilde{O}_2$ o silileno SiR_2 ó $SiRR'$.

Cuando L es al menos un átomo de oxígeno o nitrógeno(fórmula IIb):

- 25 - El otro grupo L es un anillo ciclopentadieno, indeno o fluoreno
- M es titanio
- D tiene el mismo significado que anteriormente
- a, b ó c son indistintamente 0 ó 1 de tal manera que $a + b + c \geq 1$, y se satisfagan las valencias de los átomos de oxígeno o nitrógeno.

30 En las figuras I, II y III se ilustran algunos complejos metalloceno de fórmulas respectivas I y IIa ó IIb.

Los compuestos de fórmula I ó II, individualmente o mezclados pueden adecuadamente ser soportados sobre un soporte inorgánico adecuado proporcionando una composición catalítica que constituye uno de los aspectos de esta invención. Como

35 soportes pueden utilizarse cualquier tipo de óxidos inorgánicos, por ejemplo óxidos

inorgánicos, tales como: sílica, alúmina, sílica alúmina, aluminofosfatos y mezclas, obteniéndose catalizadores soportados con contenidos en metales de transición entre 0.01 y 10% en peso, preferentemente entre 1 y 4%.

Un método que puede ser adecuado para la preparación de catalizadores soportados de acuerdo con esta invención consiste en la impregnación bajo condiciones anhidras y atmósfera inerte de una disolución de cualquier metaloceno de fórmula I y II puro o mezcla de ellos, sobre el material soporte a una temperatura adecuada comprendida preferentemente entre -20°C y 90°C. El catalizador soportado conteniendo el metaloceno puede obtenerse por filtración y lavado con el disolvente adecuado, preferentemente un hidrocarburo alifático o aromático no conteniendo grupos polares.

Otro método que puede ser convenientemente empleado se basa en depositar el metaloceno sobre el soporte, utilizando una disolución del compuesto que se desea heterogeneizar, eliminar el disolvente por evaporación, y posteriormente calentar el residuo sólido a una temperatura comprendida entre 25 y 150 °C. Adicionalmente el residuo resultante obtenido por este procedimiento puede ser sometido a lavado y posterior filtración.

La proporción de complejo organometálico que puede ser anclado en estas condiciones depende directamente de la concentración de grupos siloxano presentes en el soporte. Es por esta razón por la que los soportes deben haber sido calcinados preferentemente a temperaturas entre 600 °C y 800 °C. Ver fig. IV.

Un aspecto especialmente ventajoso de la presente invención es el proporcionar un catalizador soportado sobre un óxido inorgánico sin necesidad de utilizar necesariamente aluminóxanos como medio de unión de metalocenos y soportes inorgánicos, según describen los procedimientos convencionales, basados en una reacción previa del soporte con el aluminóxano y la posterior adición del metaloceno sobre el sólido inorgánico modificado con el citado aluminóxano.

Otro aspecto ventajoso de la presente invención es que el método de fijación evita la desorción de los complejos metaloceno del soporte como consecuencia de la reacción del o los grupos R conteniendo la entidad -OSiMe₃ con grupos reactivos de la superficie del soporte. Este tipo de interacción constituye la diferencia fundamental del mecanismo de heterogeneización de organocomplejos respecto de otros métodos convencionales, en los que el complejo metaloceno queda generalmente fisisorbido sobre la superficie del soporte. La fijación del organocomplejo al soporte inorgánico se basa en la reacción de los grupos siloxanos de los soportes con el o los grupos trimetilsiloxilano del metaloceno, tal y como se describe en la figura IV.

Los complejos metallocenos de fórmulas I ó II, individualmente o soportados, pueden utilizarse para la polimerización o copolimerización de olefinas en presencia de un cocatalizador tanto en solución como en suspensión.

Los cocatalizadores preferidos son compuestos de alquilaluminóxanos especialmente el metilaluminóxano, cuando X es un halógeno o grupo alcoxi o amido, o un ácido de Lewis como $B(C_6F_5)_3$ cuando X es hidrógeno o alquilo, independientemente. Adicionalmente pueden emplearse mezclas de ambos cocatalizadores aluminóxanos y derivados de boro.

Para llevar a cabo la polimerización de olefinas con los catalizadores objeto de la invención, el procedimiento más adecuado puede variar dependiendo del tipo de proceso elegido (solución, suspensión o fase gas).

Para la polimerización en solución el cocatalizador puede mezclarse con una disolución del metalloceno de fórmula I ó II, y adicionalmente añadir una cantidad suplementaria a la disolución, o bien añadirse el catalizador directamente al medio de polimerización conteniendo el cocatalizador.

Para la polimerización en suspensión, el cocatalizador puede ser previamente mezclado con el catalizador sólido soportado, añadirse al medio de polimerización antes que el catalizador soportado, o realizarse ambas operaciones secuencialmente.

El proceso consiste en poner en contacto el monómero, o en su caso el monómero y el comonómero, con una composición catalítica de acuerdo con la presente invención, que incluye al menos un complejo metalloceno de fórmula I y II así mismo descritas en la invención, a una temperatura y presión adecuadas.

Las alfa olefinas que pueden utilizarse como comonómeros en la obtención de copolímeros de etileno pueden ser propileno, 1-buteno, hexeno, octeno o ramificadas como el 4-metil-1-penteno y pueden emplearse en proporciones del 0,1 al 70% en peso del total de los monómeros, obteniéndose homopolímeros o copolímeros con densidades en el primer caso de entre 0,950 y 0,965 o de hasta 0,900 kg/cm³ en el caso de copolímeros.

Para controlar el peso molecular de los polímeros obtenidos puede utilizarse opcionalmente hidrógeno como agente transferidor de cadena en proporciones tales que la presión parcial del hidrógeno respecto de las olefinas sea el 0,01 al 50%.

En el caso particular de la técnica de polimerización conocida como proceso en suspensión o de morfología de partícula controlada la temperatura empleada está comprendida entre 30 y 100°C, la misma que típicamente se emplea en fase gas, mientras que para el proceso en solución la temperatura usual está comprendida entre

120 y 250°C

La presión utilizada varía según la técnica de polimerización pudiéndose utilizar desde presión atmosférica hasta 350 MPa.

EJEMPLOS

5 EJEMPLO 1

a) Preparación de (dimetil) (trimetilsiloxi) silil ciclopentadieno

Se adiciona una disolución de 30.3 gr. (191 mmol) de clorociclopentadienil dimetil silano en tetrahydrofurano sobre una disolución de 20.9 gr. (187 mmol.) de trimetilsilanolato sódico en tetrahydrofurano a temperatura ambiente, formándose de manera inmediata una suspensión de color rosado. Se deja reaccionando 12 horas. Posteriormente se neutraliza con una disolución acuosa de cloruro amónico, la fase orgánica se extrae, se seca con sulfato magnésico anhidro y se eliminan los disolventes a vacío quedando un aceite anaranjado. Este aceite se destila obteniéndose el producto deseado como un aceite amarillo pálido. (P. eb: 60 ° C ; 10 mm Hg). (31.6 gr. 149 mmol. Rto:80%) . ¹H-RMN (CDCl₃): 6.65 (m,2H), 6.54 (m,2H), 3.52 (s,1H), 0.60 (s,9H), -0.2 (s,6H).

b) Preparación de (dimetil) (trimetilsiloxi) silil ciclopentadienuro de potasio

Sobre una suspensión de 0.6 gr.(15 mmol) de hidruro potásico en tetrahydrofurano se añade a -78 ° C una disolución de 3.1 gr. de (dimetil) (trimetilsiloxi) silil ciclopentadieno observándose un borboteo intenso de H₂. Se mantiene con agitación hasta que alcanza la temperatura ambiente. Se deja reaccionar aproximadamente 1 hora hasta que todo el hidruro potásico se ha consumido. La disolución en tetrahydrofurano se concentra a vacío obteniéndose un sólido amarillo claro. (3.45 gr. 13.8 mmol .Rto: 92%).

25 c) Preparación de dicloruro de ciclopentadienil [((dimetiltrimetilsiloxi)silil) ciclopentadienil] zirconio

Se adiciona una suspensión de 3.45 gr. (13.8 mmol) de dimetiltrimetilsiloxi silil ciclopentadienuro de potasio en tolueno sobre 5.2 gr. (14 mmol.) de ciclopentadienil zirconio tricloruro adueto con dimetoxietano en tolueno a -78 ° C. La suspensión se mantiene con agitación 24 horas, posteriormente se deja decantar y se filtra una disolución amarilla. La disolución amarilla se concentra hasta 20 ml; entonces se añade un poco de hexano y precipita un sólido blanco cristalino.(3.1 gr. ,7.1 mmol. Rto:51%). ¹H-RMN (C₆D₆): 6.45 (t,2H), 6.03 (s,5H), 5.95 (t,2H), 0.39 (s,6H), 0.09 (s, 9H). ¹³C-RMN (C₆D₆): 125.4 , 123.6 , 117.3 , 115.9 , 2.0 . Espectro de masas. M⁺-15 : m/e 422.9 (32%).

EJEMPLO 2**a) Preparación de dicloruro de bis [((dimetiltrimetilsiloxi) silil) ciclopentadienil zirconio**

Se añade una suspensión de 2.02 gr. (8 mmol.) de dimetiltrimetilsiloxi silil ciclopentadienuro de potasio en hexano sobre 0.93 gr. (4 mmol) de tetracloruro d
 5 zirconio a -78°C . Se observa como se forma una suspensión amarilla. Se mantiene con agitación 12 horas. Posteriormente se filtra, se concentra la disolución y se obti ne un sólido cristalino amarillento. (0.75 gr., 1.3 mmol. Rto: 32%). $^1\text{H-RMN}$ (C_6D_6): 6.58 (t, 2H), 6.13 (t, 2H), 0.45 (s, 6H), 0.14 (s, 9H). $^{13}\text{C-RMN}$ (C_6D_6): 126.2, 124.1, 116.5, 2.13, 2.06. Espectro de masas. $\text{M}^+ - 15$: m/e 569 (15%)

10 EJEMPLO 3**a) Preparación de 1-trimetilsiloxi 2-bromo etano**

Se adicionan lentamente 95ml (1450 mmol) de hexametildisilazano sobre 125gr. (888 mmol.) de 2-bromoetanol a 0°C . Inmediatamente se observa el borboteo de amoniaco. Se mantiene la reacción 12 horas con agitación obteniéndose un aceite
 15 incoloro. (168.8 gr. 856 mmol. Rto: 96%) $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3): 3.66 (t, 2H), 3.40 (t, 2H), 0.14 (s, 9H).

b) Preparación de (2-trimetilsiloxi etil) ciclopentadieno

Se adicionan lentamente 150 ml. de una disolución 2.3 M de ciclopentadienuro de sodio en tetrahidrofurano (346 mmol.) sobre una disolución de 68.2 gr (346 mmol.)
 20 de 2-trimetilsiloxi 1-bromo etano en tetrahidrofurano. Se observa la precipitación inmediata de un sólido róseo. Se mantiene con agitación 12 horas. Posteriormente se adiciona una disolución acuosa de cloruro amónico. Se extrae la fase orgánica, se s ca con sulfato magnésico y se destilan los volátiles a vacío obteniéndose un aceite naranja. Este aceite se destila para dar un aceite incoloro. (P. eb: $63-65^{\circ}\text{C}$, 15 mm Hg.). (40.3
 25 gr., 221 mmol. Rto: 64%). $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3): 6.50- 6.00 (m, 3H), 3.75 (m, 2H), 2.95 (m, 2H), 2.65 (m, 2H), 0.15 (s, 9H).

c) Preparación de (2-trimetilsiloxi etil) ciclopentadienuro de litio

Se añaden 16 ml. de una disolución 2.5 M en hexano de Butillitio (40 mmol.) sobre 7.33 gr. de (2-trimetilsiloxi etil) ciclopentadieno en éter. La adicción se realiza a
 30 -78°C . Se observa la inmediata precipitación de un sólido blanco y el borboteo de butano. Se mantiene la reacción durante 3 horas. Posteriormente se lleva a sequedad y el sólido resultante se lava con hexano, quedando un sólido pulverulento de color blanco.
 (6.19 gr., 33mmol, Rto: 82%).

35 d) Preparación de dicloruro de bis((2-trim tilsiloxi etil) ciclopentadienil) zirconio

Se adiciona una suspensión de 2.2 gr.(11.7 mmol) de (2-trimetilsiloxi etil) ciclopentadienuro de litio sobre 1.37 gr. (5.9 mmol.) de tetracloruro de zirconio a -78 ° C. Se forma inmediatamente una suspensión anaranjada. Se mantiene la reacción con agitación durante 12 horas. Finalmente se filtra la disolución, concentrándola a sequedad, quedando un sólido aceitoso amarillo, que se suelta con hexano, obteniéndose un sólido amarillo. (1.05 gr., 2 mmol. Rto: 34%). $^1\text{H-RMN}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 6.02 (t,2H), 5.72 (t,2H), 3.62 (t,2H), 2.89 (t,2H), 0.05(s,9H). $^{13}\text{C-RMN}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 117.7, 112.0, 111.2, 62.6, 34.0, -0.45. Espectro de masas. M^+ -15: (509). 1.24%.

EJEMPLO 4

10 a) Preparación de (2-trimetilsiloxi etil) ciclopentadienuro de potasio

Se añade una disolución de 2.25 gr.(12.4 mmol) de (2-trimetilsiloxi etil) ciclopentadieno en tetrahidrofurano sobre una suspensión de 0.5 gr. (12.4 mmol) de hidruro potásico en tetrahidrofurano. Se deja con agitación 2 horas, y a las 2 horas se eliminan los volátiles, quedando un sólido aceitoso, que se lava con hexano para dar un sólido marrón. (2.2 gr. Rto: 81%)

15 b) Preparación de ciclopentadienil ((2-trimetilsiloxi etil) ciclopentadienil) zirconio dicloruro.

Se adiciona una suspensión de 2.2 gr. (10 mmol.) de (2-trimetilsiloxi etil) ciclopentadienuro de potasio en tolueno sobre una suspensión de 3.52 gr.(10 mmol.) de ciclopentadienil zirconio tricloruro adueto con dimetoxietano en tolueno. La adición se realiza a -78 ° C. Se forma inmediatamente una suspensión anaranjada - marrón, se mantiene con agitación 12 horas, posteriormente se deja decantar y se filtra. La disolución naranja obtenida se concentra hasta 5 ml. y se añade hexano obteniéndose un sólido marrón. (1.1 gr, 2.7 mmol. Rto: 27%). $^1\text{H-RMN}$: 6.00 (t,2H), 5.87 (s,5H), 5.67 (t,2H), 3.66 (t,2H), 2.92 (t,2H), 0.11 (s,9H). Espectro de masas. M^+ -65: (343):33%.

25 EJEMPLO 5

a) Preparación de 1-trimetilsiloxi 3-bromo propano.

Se añaden 21 gr.(151 mmol.) de 3-bromo 1-propanol sobre 12.2 gr.(76 mmol.) de hexametildisilazano. Se observa inmediatamente el borboteo de amoníaco. Se deja con agitación 2 horas obteniéndose finalmente 24.5 gr.(148 mmol.) del compuesto deseado. Rto: 98%. $^1\text{H-RMN}(\text{CDCl}_3)$: 3.74 (t,2H), 3.55 (t,2H), 2.09 (m,2H), 0.14(s,9H).

b) Preparación de (3-trimetilsiloxi propil) ciclopentadieno

Se adiciona una disolución de 24.3 gr.(115 mmol) de 3-trimetilsiloxi 1-bromo propano en tetrahidrofurano sobre 50 ml. de una disolución 2.3 M (115mmol.) de ciclopentadienuro sódico. Se observa la rápida precipitación de un sólido rosáceo. Se mantiene con agitación 12 horas y posteriormente se neutraliza con una disolución de

cloruro amónico, extraemos la fase orgánica, que se concentra a s. quedad para dar un aceite anaranjado. (9.8 gr. 50 mmol. Rto: 43 %). $^1\text{H-RMN}$: (CDCl_3): 6.47-6.00 (m,3H), 3.62 (m,2H), 2.95 (m,1H), 2.87(m,1H), 2.43 (m,2H), 1.80 (m,2H), 0.17 (s,9H).

c) Preparación de (3-trimetilsiloxi propil) ciclopentadienuro de litio

- 5 Se añade 5.36 ml. de una disolución 2.5 M (13.4 mmol) de butillitio en hexano sobre una disolución de 2.62 gr.(13.4 mmol) de (3-trimetilsiloxi propil) ciclopentadieno en éter a -78°C . Se observa la inmediata precipitación de un sólido blanco. Se mantiene la reacción con agitación 2 horas y posteriormente la suspensión blanquecina se lleva a sequedad, el sólido resultante se lava dos veces con hexano, obteniéndose un sólido pulvulento blanco. (2.3 gr., 11.4 mmol., Rto: 85%).

d) Preparación de dicloruro de bis [(3-trimetilsiloxi propil) ciclopentadienil] zirconio

- Se adiciona una suspensión de 2.3 gr.(11.4 mmol) de (3-trimetilsiloxi propil) ciclopentadienuro de litio sobre una suspensión de 1.33 gr. (5.7 mmol.) de tetracloruro de zirconio a -78°C . Inmediatamente se forma una suspensión anaranjada, que se mantiene con agitación 12 horas. Posteriormente se filtra y la disolución resultante se concentra hasta 5 ml., se añade hexano y precipita un sólido blanco de aspecto microcristalino. (1.27 gr. 2.3 gr. Rto: 40%). $^1\text{H-RMN}$: (C_6D_6) : 5.95(t,2H), 5.77(t,2H), 3.52(m,2H), 2.81(m,2H), 1.80(m,2H), 0.15(s,9H). Especto de masas: M^+-15 : (357): 59%.

EJEMPLO 6

- 20 a) Preparación de (3-trimetilsiloxi propil) ciclopentadienuro de potasio

- Se añade una disolución de 1.96 gr.(10 mmol.) de (3-trimetilsiloxi propil) ciclopentadieno en tetrahidrofurano sobre una suspensión de 0.4 gr.(10 mmol.) de hidruro potásico en tetrahidrofurano. Se deja con agitación 2 horas, posteriormente la suspensión resultante se concentra a sequedad, quedando un sólido aceitoso que al lavar con hexano da un sólido color crema. (1.6 gr. 7 mmol. Rto:70 %).

b) Preparación de dicloruro de ciclopentadienil [(3-trimetilsiloxi) propil] ciclopentadienil d zirconio.

- Se adiciona una suspensión de 1.6 gr.(7 mmol) de [(3-trimetilsiloxi) propil] ciclopentadienuro potásico en tolueno sobre una suspensión de 2.46 gr.(7 mmol.) de ciclopentadienil zirconio tricloruro en tolueno. Se forma inmediatamente una suspensión de color amarilla-marrón. Se deja reaccionando 12 horas y posteriormente se filtra la disolución, ésta se concentra y precipita un sólido cristalino de color blanco.(0.8 gr., 2 mmol, 28%). $^1\text{H-RMN}$ (C_6D_6): 5.87 (t,2H), 5.65 (t,2H), 3.46 (m,2H), 2.74(m,2H), 1.73 (m,2H), 0.14(s,9H). $^{13}\text{C-RMN}$ (C_6D_6):116.9, 115.0, 114.7, 112.2, 61.8, 33.6, 26.8,-0.393. Especto de masas: M^+-65 (356):30%

EJEMPLO 7**Heterogeneización del dicloruro de bis [(3-trimetilsiloxi propil) ciclopentadienil] circonio soportado sobre sílice**

5 A una suspensión de 12 gr de sílice Grace XPO-2407 (calcinada a 800 C), en 70 mls de tolueno, se le añadió una disolución de 4,1 gr gr del compuesto preparado según s describe en el ejemplo 5d en 20 mls de tolueno. La mezcla de reacción se dejó en continua agitación a 25C durante 18 horas. La disolución fue separada del sólido por filtración.

10 Posteriormente el sólido fue lavado con varias fracciones de tolueno, hasta un volumen total de 500 ml, y secado a vacío durante 18 horas. El contenido de Zr en la muestra fue determinado por ICP y dió 1,7% de circonio.

Cuando esta misma muestra fue lavada con 50 mls (en tres fracciones) de una disolución de MAO 1,5 M en tolueno el porcentaje de Zr que quedó en la muestra descendió hasta el 1,1%.

15 EJEMPLO 8**Heterogeneización del dicloruro de ciclopentadienil [(3-trimetilsiloxi propil) ciclopentadienil] circonio soportado sobre sílice**

20 A una suspensión de 3 gr de Sílice, en aproximadamente 70 mls de tolueno seco, se le añadieron 0,5 gr (1,32 mmol) del compuesto preparado según se describe en el ejemplo 6b.

La mezcla de reacción se mantuvo en agitación a 25°C durante aproximadamente 18 horas. Por filtración se separó el sólido de la disolución. El sólido resultante fue lavado posteriormente con un volumen total de 500 mls de tolueno y secado a vacío durante doce horas. El análisis de circonio por ICP de la muestra dió 1,7%

25 EJEMPLO 9**Heterogeneización del organocomplejo dicloruro de bis ((2-trimetilsiloxi etil)ciclopentadienil) circonio**

30 A una suspensión de 3 gr de sílice Grace XPO-2407 (calcinada a 800 C), en 70 mls de tolueno, se le añadió una disolución de 0,5 gr del compuesto descrito en el ejemplo 3d en 20 mls de tolueno. La mezcla de reacción se dejó en continua agitación a 40 C durante 18 horas. La disolución fue separada del sólido por filtración. El sólido resultante de la reacción fue analizado por ICP, encontrando que el porcentaje de circonio en la muestra es del 2,75%

35 Posteriormente el sólido fue lavado con varias tres fracciones de tolueno, hasta un volumen total de 500 ml, y secado a vacío durante 18 horas. El contenido d Zr en la

muestra fue determinado por ICP y dió 2,79% de circonio.

EJEMPLO 10

Heterogeneización del dicloruro de bis [(3-trimetilsiloxi propil) ciclopentadienil] circonio soportado sobre alúmina fosfato Grace APGE

- 5 El compuesto fue heterogeneizado utilizando el mismo procedimiento empleado para soportarlo sobre sílice, según se describe en el ejemplo 7.

A una suspensión de 2,65 gr de sílice Grace XPO-2407 (calcinada a 800 C), en 70 mls de tolueno, se le añadió una disolución de 0,5 gr del compuesto preparado según se describe en el ejemplo 5d en 20 mls de tolueno. La mezcla de reacción se dejó en

- 10 continua agitación a 25C durante 18 horas. La disolución fue separada del sólido por filtración.

Posteriormente el sólido fue lavado con varias fracciones de tolueno, hasta un volumen total de 500 ml, y secado a vacío durante 18 horas. El contenido de Zr en la muestra fue determinado por fluorescencia de rayos X y dió 2% de circonio.

15 EJEMPLO 11

Polimerización de etileno

Las reacciones de polimerización de etileno fueron llevadas a cabo en un reactor Buchi de 1 litro de capacidad, en condiciones anhidras. El reactor, cargado con 600 mls de heptano seco y desgasificado, fue acondicionado a 70 C. Antes de presurizar el reactor con etileno se inyectó el cocatalizador a 1 atmósfera de presión. Posteriormente el reactor fue presurizado hasta 3,75 atmósferas. Finalmente se inyectó el catalizador utilizando 0,25 atmósferas de sobrepresión de etileno. Las reacciones de polimerización se mantuvieron en estas condiciones de presión (4 atmósferas) y temperatura (70 C). La suspensión fue agitada con ayuda de una varilla de agitación con una velocidad de giro de 1200 rpm durante quince o treinta minutos.

- 25 En el reactor se inyectaron 13 mls (31,8 mmoles de Al) de MAO extraídos de una disolución al 10% de aluminio en tolueno, comercializado por Witco. Sobre esta disolución se añadieron 0,1 gr del catalizador dicloruro de ciclopentadienil [(3-trimetilsiloxi propil) ciclopentadienil] circonio soportado sobre sílice soportado sobre sílice, preparado según se describe en el ejemplo 8 (7,4 μ moles de Zr). La reacción de polimerización se mantuvo a 70 C de temperatura y a 4 atmósferas de presión de etileno durante 30 minutos. Finalizada la reacción la presión del medio fue reducida rápidamente y la reacción finalizada por adición de metanol acidificado. Se recogieron 5,21 gramos d

35 EJEMPLO 12

polímero con $M_v = 157.824$ (Actividad: $4,79 \text{ E}05 \text{ gr PE}/(\text{mol Zr} \cdot \text{hr} \cdot \text{atm})$).

Copolimerización de etileno con 1-hexeno

Las reacciones de copolimerización se realizaron en las mismas condiciones que las descritas para la polimerización de etileno, previa adición inicial del comonomero en el reactor.

- 5 En el reactor se inyectaron: 10 mls de 1-hexeno (24,2% de comonomero en la alimentación) y 13 mls de MAO extraídos de una disolución al 10% de aluminio (31,8 mmoles de Al). Sobre esta disolución se añadieron 0,1 gr del catalizador dicloruro d ciclopentadienil [(3-trimetilsiloxi propil) ciclopentadienil] circonio soportado sobre sílice, preparado según se describe en el ejemplo 8 (14,8 μ moles de Zr). La reacción de
10 polimerización se mantuvo a 70 C de temperatura y a 4 atmósferas de presión de etileno durante 30 minutos. Finalizada, la presión del medio fue reducida rápidamente y la reacción finalizada por adición de metanol acidificado. Se recogieron 5,14 gramos de copolímero con: $M_n = 41970$, $M_w = 220877$, $M_w/M_n = 5,26$ y 0,92% de hexeno. (Actividad: $5,78 \text{ E05 gr PE}/(\text{mol Zr} \cdot \text{hr} \cdot \text{atm})$)

15 EJEMPLO 13

Copolimerización de etileno con 1-hexeno

- Se copolimerizó etileno y 1-hexeno. Para ello se utilizó el mismo método seguido en el ejemplo anterior (número 12) pero con la salvedad que una vez añadido el disolvente y antes de presurizar el reactor, se inyectaron 4 ml de 1-hexeno seco y recién destilado
20 (12% de hexeno en la alimentación). Se emplearon 13 ml de una disolución de MAO en tolueno (1.5 M de aluminio total) y 0,1 gr del catalizador. Después de 30 minutos de polimerización se obtuvieron 1,47 gr de polímero (1,65 gr E05 PE/mol Zr \cdot h \cdot atm). El contenido en 1-hexeno en el copolímero, determinado por ^{13}C -RMN, fue de 0,49 % molar distribuido al azar.

25 EJEMPLO 14

Copolimerización de etileno con 1-hexeno

- Se copolimerizó etileno y 1-hexeno. Para ello se utilizó el mismo método seguido en el ejemplo 12, pero con la salvedad que una vez añadido el disolvente y antes de presurizar el reactor, se inyectaron 16 ml de 1-hexeno seco y recién destilado (33,7%
30 de hexeno en la alimentación). Se emplearon 13 ml de una disolución de MAO en tolueno (1.5 M de aluminio total) y 0,1 gr del catalizador. Después de 30 minutos de polimerización se obtuvieron 1,80 gr de polímero (2,02 gr E05 PE/mol Zr \cdot h \cdot atm). El contenido en 1-hexeno en el copolímero, determinado por ^{13}C -RMN, fue de 1,33 % molar distribuido al azar.

35 EJEMPLO 15

Polimerización de etileno

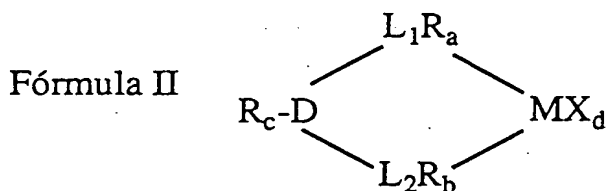
En el reactor se inyectaron 13 mls (31,8 mmoles de Al) de MAO extraídos de una disolución al 10% de aluminio en tolueno, comercializado por Witco. Sobre esta disolución se añadieron 0,1 gr del catalizador dicloruro de ciclopentadienil [(3-trimetilsiloxi propil) ciclopentadienil] circonio soportado sobre alumina fosfato, preparado según s

5 describe en el ejemplo 10 (35,77 μ moles de Zr). La reacción de polimerización se mantuvo a 70 C de temperatura y a 4 atmósferas de presión de etileno durante 30 minutos. Cuando se dió por finalizada la reacción, la presión del medio se redujo rápidamente y se adicionó metanol acidificado al medio. Se recogieron 2.16 gramos de

10 polietileno. Actividad: 0,238 E04 gr PE/(mol Zr*hr* atm).

REIVINDICACIONES

- 1.- Componente catalítico para la polimerización de alfa olefinas en suspensión, en fase gas, a bajas y altas presiones y temperaturas o bien en masa, a altas presiones y temperaturas, caracterizado porque está constituido por al menos un complejo metalloceno de fórmula general I ó II.



Donde:

- 15 R (R_a , R_b y R_c) son radicales hidrocarbonados de 1 a 20 átomos de carbono, pudiendo además contener átomos de nitrógeno, silicio o boro. Cuando existe más de un grupo R estos pueden ser iguales o distintos. Es imprescindible que al menos uno de los radicales contenga un grupo $-OSiR'_3$, donde R' son grupos alquilo iguales o distintos.

- 20 L_1 y L_2 son iguales o diferentes entre si y pueden ser ligandos univalentes, divalentes o trivalentes. Cuando son univalentes son grupos orgánicos conteniendo el anillo ciclopentadienilo, como ciclopentadienilo, indenilo, tetrahydroindenilo o fluorenilo. Cuando son divalentes es un átomo de oxígeno o nitrógeno unido directamente al metal

- 25 X pueden ser iguales o distintos entre si. Es un ligando univalente, preferentemente halógeno, hidruro, alcóxido, amido, alquilo lineal o ramificado de 1 a 10 átomos de carbono, alcoxisilanos de C_1 a C_{10} , cicloalquilo de C_5 - C_8 , arilos de C_6 - C_{20} , ariloxi de C_6 - C_{20} , alquenilo de C_2 - C_{10} , arilalquilo de C_7 - C_{20} , alquilarilos de C_7 - C_{40} y arilalquenilos de C_8 - C_{40}

a es un número entero de 1 a 10

x es 1 ó 2, de tal manera que $x + y = 4$

Para la fórmula II:

a, b y c son números enteros de tal manera que $a + b + c \geq 1$ y $d = 0$ a 2

- 5 D es un grupo puente conteniendo de 1 a 4 átomos de carbono, de 1 a 2 átomos de silicio o germanio ó de 2 a 4 átomos de C, Si y/ó Ge que unen los ligandos que contienen el anillo ciclopentadienilo, pudiendo adicionalmente formar un ciclo de 5 a 8 átomos.

- 2.- Un componente catalítico de acuerdo con la reivindicación número 1
10 caracterizado porque M es Ti, Zr ó Hf, elementos de los grupos 3, 10, lantánidos o actínidos.

3.- Componente catalítico de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2 caracterizado porque el complejo metalloceno está soportado sobre un sólido inorgánico poroso.

- 4.- Procedimiento para la preparación de un componente catalítico cuya
15 composición está de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado porque el complejo metalloceno es impregnado sobre el soporte por contacto íntimo de una disolución del complejo con una suspensión del soporte inorgánico, preferentemente sílice, sílica-alumina, aluminio-fosfato o un haluro metálico del grupo 2, en un disolvente inerte.

- 5.- Procedimiento para la heterogeneización de un complejo metalloceno cuya
20 composición esta de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado porque el complejo metalloceno es depositado sobre el soporte utilizando una disolución del compuesto que se desea heterogeneizar, eliminando por evaporación el disolvente y posteriormente calentando la mezcla sólida a una temperatura comprendida entre 25 y 150 C.

- 6.- Un componente catalítico de acuerdo con las reivindicaciones 1-3,
25 caracterizado porque se mezcla con un cocatalizador.

7.- Un componente catalítico de acuerdo con la reivindicación número 6, caracterizado porque el cocatalizador es un alquilo de aluminio.

8.- Un componente catalítico de acuerdo con la reivindicación número 6, caracterizado porque el cocatalizador es un compuesto de boro.

- 9.- Un componente catalítico de acuerdo con la reivindicación número 6,
30 caracterizado porque el cocatalizador es una mezcla de de compuesto de boro con alquilos de aluminio.

10.- Procedimiento para la obtención de poliolefinas consistente en polimerizar al menos un monómero olefínico con algún catalizador descrito según alguna de las reivindicaciones 7, 8 ó 9.

Madrid, 31 de Octubre 1.996

REPSOL QUIMICA, S.A.

P.P.

A handwritten signature in dark ink, appearing to be 'Jew' or similar, written over a horizontal line.

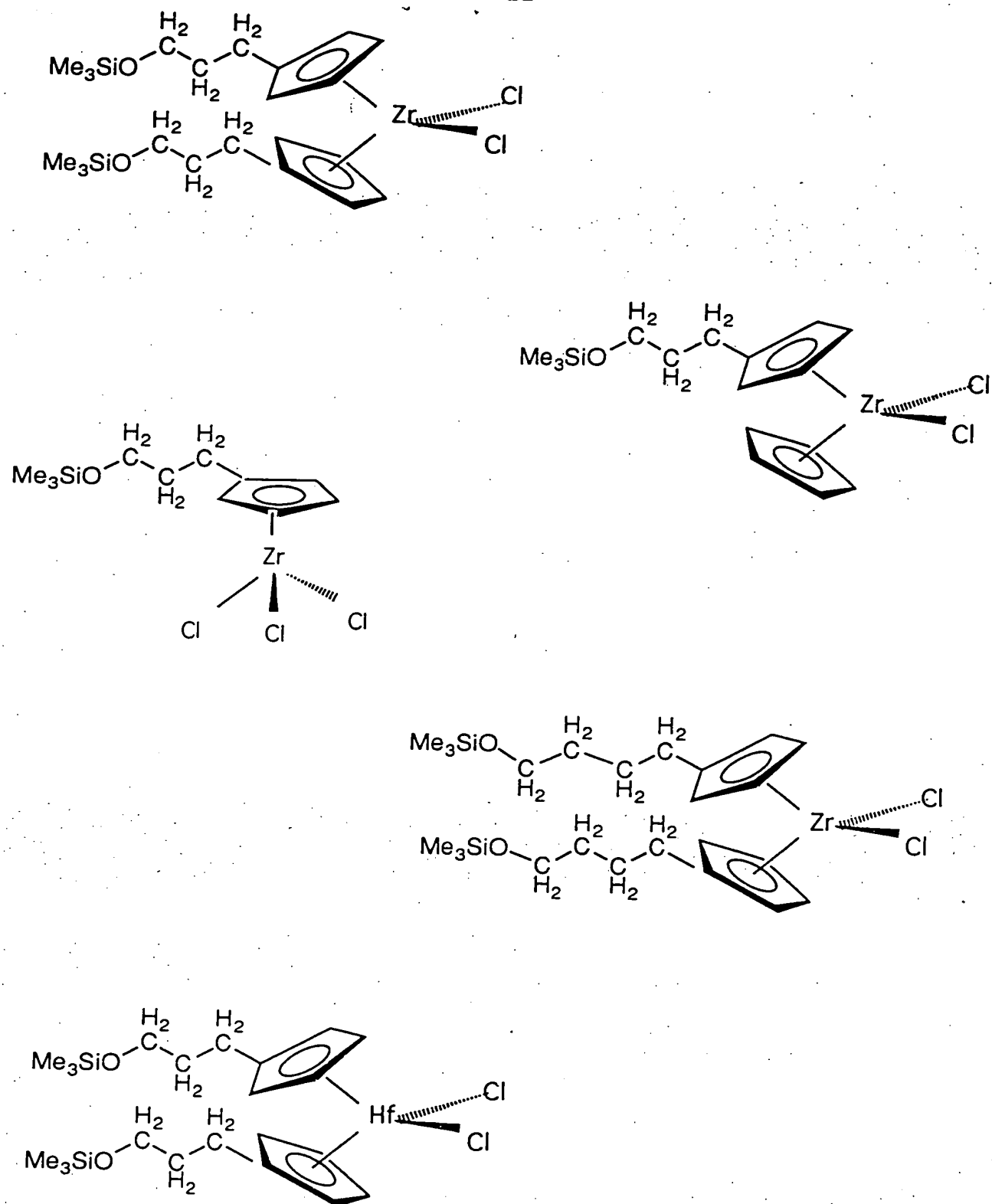


FIG. I

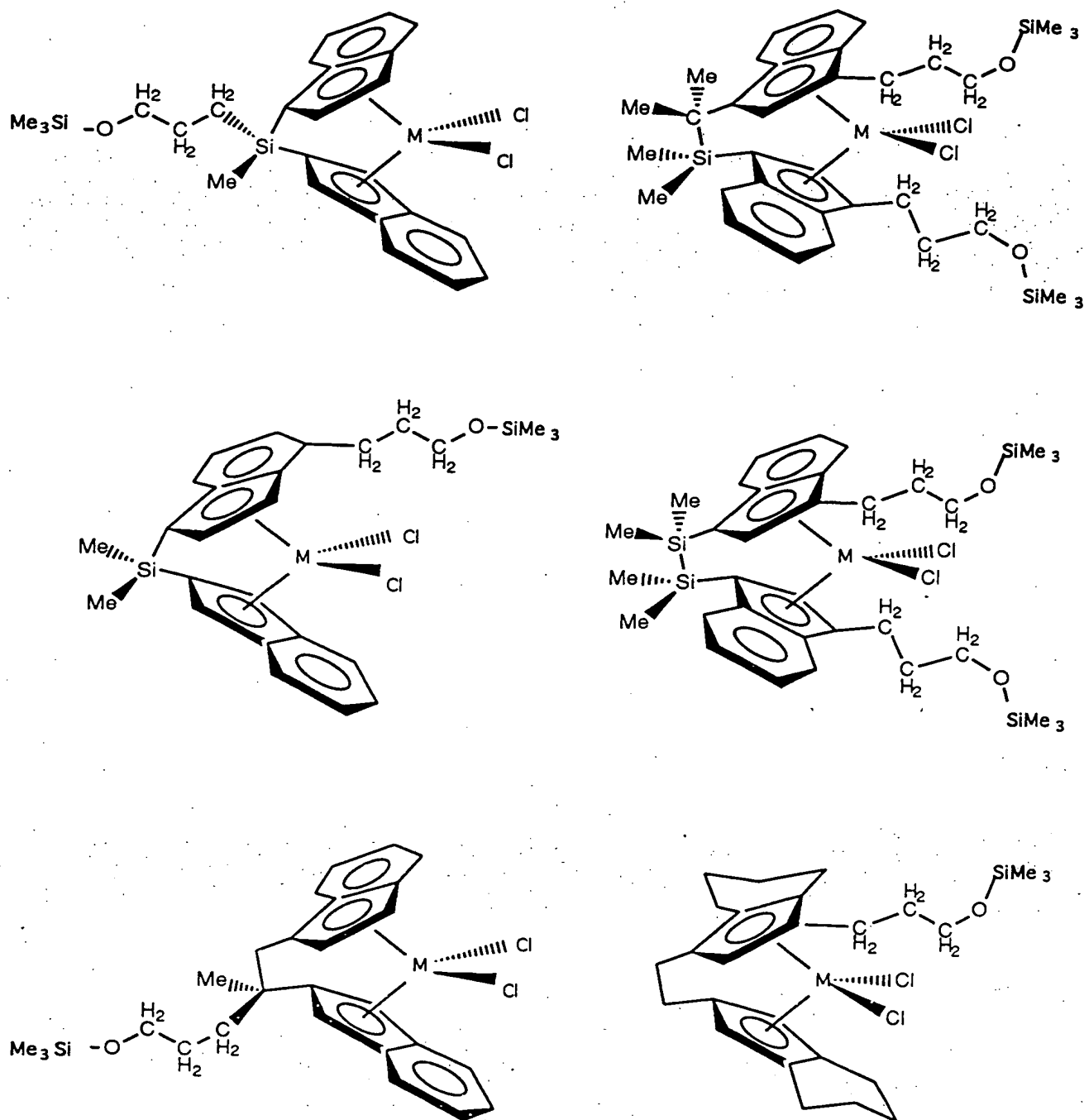


Fig. II.

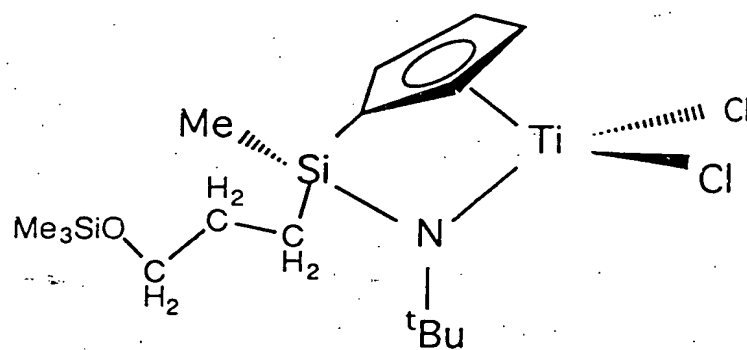
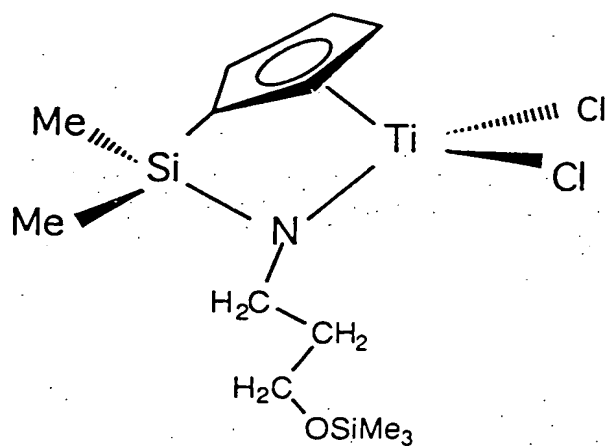
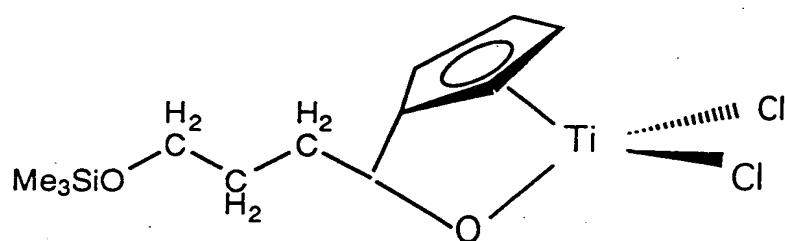
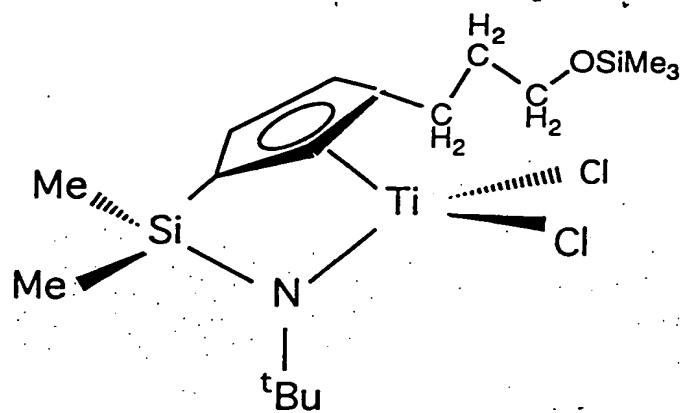


Fig. III

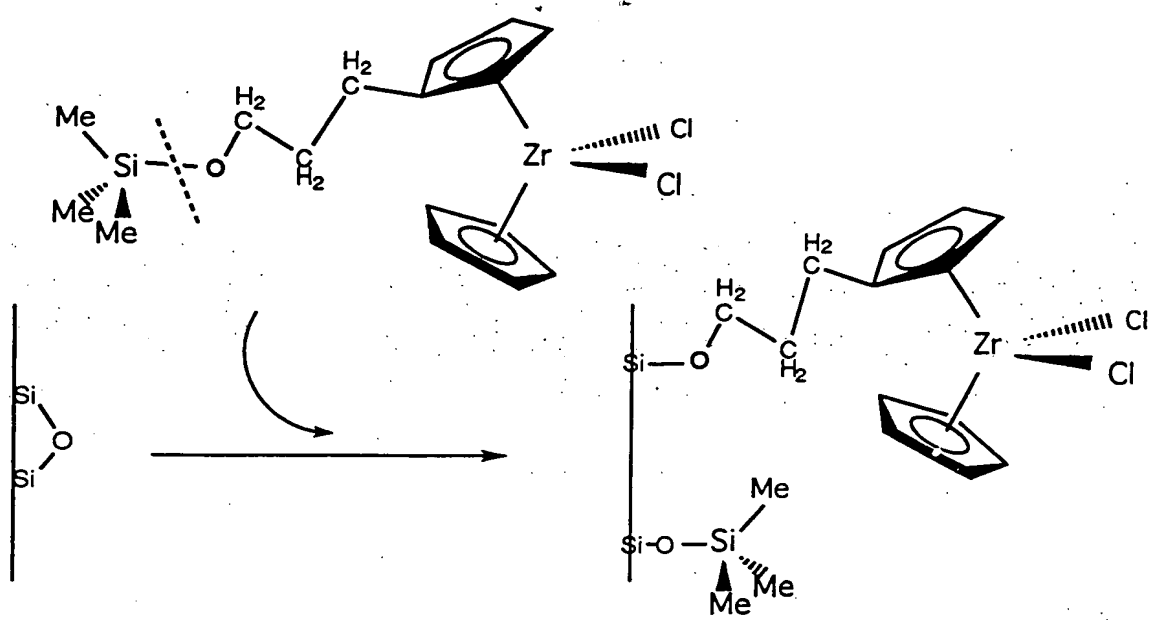


Fig. IV

RESUMEN
SISTEMAS CATALÍTICOS PARA LA POLIMERIZACIÓN Y COPOLIMERIZACIÓN
DE ALFA-OLEFINAS

La presente invención se refiere a un procedimiento de síntesis de compuestos organometálicos funcionalizados con grupos $-\text{OSiR}_3$. Se describe también un procedimiento general para su heterogeneización sobre sólidos inorgánicos y su empleo como catalizadores para la polimerización de alfa olefinas.

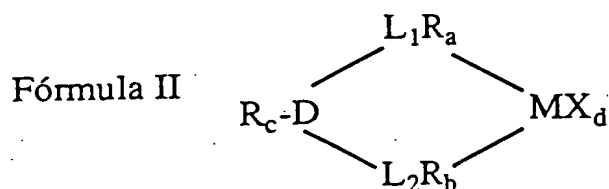
Los sistemas catalíticos a los que se refiere la presente invención se componen de una mezcla de dos componentes: A y B. El componente A (catalizador) es un complejo metalocénico de un metal de transición de fórmula I ó II, que contiene al menos un grupo reactivo $-\text{OSiR}_3$, y que puede ser empleado de forma aislada o heterogeneizado sobre un óxido inorgánico poroso.

La fijación del organocomplejo sobre el óxido inorgánico se produce de forma que el compuesto organometálico queda fuertemente retenido sobre el soporte, evitando su extracción a la fase homogénea durante la reacción de polimerización. Con este tipo de catalizadores se consigue controlar: la morfología, la distribución de tamaños de partícula y el peso molecular de los polímeros obtenidos. Además la actividad de estos catalizadores trabajando con bajas relaciones Al/M permite obtener polímeros con pequeñas cantidades de restos catalíticos.

El componente B o cocatalizador, que se emplea para activar el catalizador, está formado por compuestos organoalúminicos, derivados perfluorados de boro o una mezcla de ellos.

Estos sistemas catalíticos son especialmente apropiados para la polimerización de alfa-olefinas de 2 a 20 tomos de carbono, así como para la copolimerización de etileno con alfa-olefinas de 3 a 20 tomos de carbono, dienos y cicloalquenos. Los catalizadores pueden emplearse tanto en procesos en suspensión como en procesos en fase gaseosa o en reacciones de polimerización en masa a altas temperaturas y presiones.

Fórmula I $(\text{LR}_a)_x\text{MX}_y$



THIS PAGE BLANK (USPTO)